

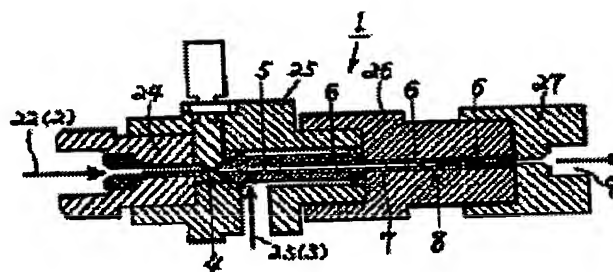
PRODUCTION OF AQUEOUS EMULSION OF ROSIN TYPE COMPOUND

Patent number: JP2000210546
Publication date: 2000-08-02
Inventor: MATSUBA YORISHIGE; IWASA SATORU; HASHIGUCHI YOSHIHARU;
 OGAWA KEIICHI
Applicant: HARIMA CHEM INC
Classification:
 - international: B01F3/08; B01F5/00; B01J13/00; C09D5/02
 - european:
Application number: JP19990012658 19990121
Priority number(s):

Abstract of JP2000210546

PROBLEM TO BE SOLVED: To quickly and easily emulsify a rosin type compound to be an aqueous emulsion using a high pressure jetting type emulsifying apparatus which is a different type of a rotary type emulsifying apparatus.

SOLUTION: An aqueous emulsifying agent solution is supplied to an orifice 4 at high pressure from a first supply route 2 of a high pressure jetting type emulsifying apparatus, a rosin type compound in melted state is supplied to a high speed flow jetting part 5 from a second supply route 3, making the high speed flow of the aqueous emulsifying agent solution jetted out of the orifice 4 collide against the rosin type compound in a high speed flow jetting part 5 in a mixing temperature range of -30 deg.C to +15 deg.C from the softening point of the rosin type compound, and the resultant mixture is led to an absorption cell part 8 comprising absorption cells 6 inserted and fitted in multi-steps and discharged out of an emulsion discharge part 9. Since the length of the emulsifying part 8 is variably adjustable, a fine and even emulsion can be obtained only by one pass. Since the rosin type compound in melted state is supplied to a emulsifying cell 1 through a line different from that for the aqueous emulsifying agent solution, no thermal deterioration is caused in a seal part of this emulsifying apparatus.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

特開 2000-210546

(P 2000-210546A)

(43) 公開日 平成12年8月2日 (2000. 8. 2)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 0 1 F	3/08	B 0 1 F	3/08 A 4G035
	5/00		5/00 Z 4G065
B 0 1 J	13/00	B 0 1 J	13/00 A 4J038
C 0 9 D	5/02	C 0 9 D	5/02 4L033
// D 0 6 M	15/17	D 0 6 M	15/17
審査請求 未請求 請求項の数 6		O L	(全 1 0 頁)

(21) 出願番号 特願平11-12658

(22) 出願日 平成11年1月21日 (1999. 1. 21)

(71) 出願人 000233860

ハリマ化成株式会社

兵庫県加古川市野口町水足671番地の4

(72) 発明者 松葉 頼重

兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハ

リマ化成株式会社内

(72) 発明者 岩佐 哲

兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハ

リマ化成株式会社内

(74) 代理人 100092439

弁理士 豊永 博隆

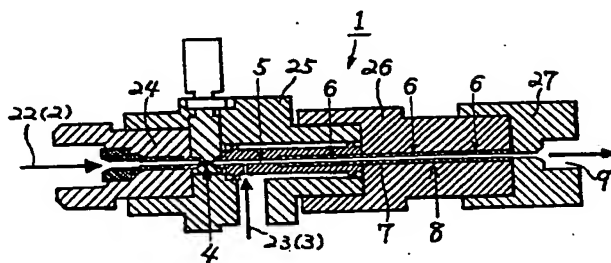
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ロジン系化合物の水性エマルジョンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 回転型乳化機とは別種の高圧吐出型乳化機を用いて、迅速且つ容易にロジン系化合物を水性エマルジョン化する。

【解決手段】 乳化剤水溶液を高圧吐出型乳化機 10 の第一供給路 2 から高圧でオリフィス 4 に供給し、溶融状のロジン系化合物を第二供給路 3 から高速流噴出部 5 に供給し、オリフィス 4 から噴出させた乳化剤水溶液の高速流をロジン系化合物に高速流噴出部 5 内で、ロジン系化合物の軟化点を基準として -30°C ~ $+15^{\circ}\text{C}$ の範囲内の混合温度で衝突させ、これらの混合物を吸収セル 6 を多段状に嵌挿した吸収セル部 8 内に導き入れてエマルジョン排出部 9 から排出する。乳化セル部 8 の長さを可変調整できるため、1 バスで微細で均一なエマルジョンが得られる。乳化剤水溶液の圧送路とは別のラインで溶融状のロジン系化合物を乳化セル 1 に供給するため、乳化機 10 のシール部の熱劣化がない。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 乳化セル(1)と乳化セル(1)への流体供給手段(17)・(19)により高圧吐出型乳化機(10)を構成し、

上記乳化セル(1)に第一供給路(2)、第二供給路(3)、オリフィス(4)、細長い空洞(7)を具備した吸収セル(6)を着脱可能に多段状に組み合わせた吸収セル部(8)及びエマルジョン排出部(9)を設け、第一供給路(2)の出口をオリフィス(4)に連通し、オリフィス(4)の出口側の高速流噴出部(5)を吸収セル部(8)の入口(8a)に臨ませ、第二供給路(3)の出口を高速流噴出部(5)に連通し、吸収セル部(8)の出口をエマルジョン排出部(9)に連通して、

乳化剤水溶液を第一供給路(2)から高圧でオリフィス(4)に供給し、加熱溶融したロジン系化合物を第二供給路(3)から高速流噴出部(5)に供給して、オリフィス(4)の出口から噴出させた乳化剤水溶液の高速流をロジン系化合物に高速流噴出部(5)内で、ロジン系化合物の軟化点を基準として $-30^{\circ}\text{C}\sim+15^{\circ}\text{C}$ の範囲内の混合温度で衝突させるとともに、これらの混合物を吸収セル部(8)内に導き入れた後にエマルジョン排出部(9)から排出して、

乳化剤水溶液とロジン系化合物を予備混合することなく別々に乳化セル(1)内に供給し、高速流噴出部(5)内での両成分の衝突と吸収セル部(8)内の通過によって水性エマルジョンを生成することを特徴とするロジン系化合物の水性エマルジョンの製造方法。

【請求項2】 乳化剤水溶液を乳化セル(1)内に $2000\sim4000\text{ kg f/cm}^2$ の高圧で供給することを中心とする請求項1に記載のロジン系化合物の水性エマルジョンの製造方法。

【請求項3】 加熱溶融したロジン系化合物を乳化セル(1)内に 20 kg f/cm^2 以下の圧力で供給することを中心とする請求項1又は2に記載のロジン系化合物の水性エマルジョンの製造方法。

【請求項4】 吸収セル(1)の空洞(7)の内径を $0.5\sim3\text{ mm}$ に設定することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のロジン系化合物の水性エマルジョンの製造方法。

【請求項5】 吸収セル部(8)の長さを $5\sim300\text{ mm}$ に設定することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のロジン系化合物の水性エマルジョンの製造方法。

【請求項6】 水性エマルジョンの固形分濃度が 60% 以下であり、平均粒子径が $0.6\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のロジン系化合物の水性エマルジョンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、水に溶解しないロ

ジン系化合物を溶剤希釈などの手段を用いずに直接的に乳化して水性エマルジョンを得る製造方法に関して、迅速且つ容易に微細で安定なエマルジョンを製造できるとともに、高圧吐出型乳化機のシール部の熱劣化などを円滑に防止できるものを提供する。

【0002】

【発明の背景】 ロジン系化合物の水性エマルジョンは、揮散性の有機溶剤を全く含まない水分散製品として、製紙用サイズ剤、粘・接着剤用の粘着付与剤樹脂、或は塗料やインキ用の改質剤などに広く利用されている。従来、上記ロジン系化合物の水性エマルジョンを製造する方法としては、溶剤系高圧乳化法、転相乳化法、或は無溶剤系高温高圧乳化法などがある。

【0003】 (1) 溶剤系高圧乳化法

この方法は、ロジン系化合物をトルエン等の揮発性有機溶剤に溶解し、乳化剤及び水を予備混合し、粗い粒子の水性エマルジョンに調製した後、ホモジナイザー等の高圧吐出型乳化機で乳化して、有機溶剤を留去するものである。この方法では、予備混合室においてロジン系化合物が室温でも溶液状態にあって低粘度であるため、微細な水性エマルジョンが容易に得られるとともに、吐出型乳化機の高圧プランジャーポンプのシール材(パッキンやリングなど)の劣化がないという利点がある。しかしながら、乳化処理後に溶剤の留去工程が必要なため、生産性が低いうえ、有機溶剤の使用は労働安全、衛生上及び環境上の点で夫々問題がある。

【0004】 (2) 転相乳化方法

この方法は、加熱溶融したロジン系化合物に攪拌状態で水と乳化剤を添加しながら油中水型エマルジョンを得て、これを水中油型エマルジョンに転相し、水性エマルジョンを製造するものである。この方法の最大の利点は大きな剪断力を必要としないことにあるが、一方で、微細で安定な水性エマルジョンを得るには多量の乳化剤を必要とするため、製品が泡立つ(即ち、製品を使用するときの発泡性)という問題がある。また、ロジン系化合物の溶融温度で劣化するものは乳化剤に使用できず、乳化剤の種類は大幅な制限を受ける。

【0005】 (3) 無溶剤系高温高圧乳化法

この方法は、加熱溶融したロジン系化合物と乳化剤及び水を予備混合し、粗い粒子の水性エマルジョンを調製した後、その混合物をホモジナイザー等の高圧吐出型乳化機で乳化して、微細な粒子の水性エマルジョンを得るものである。この方法では、上記(1)のような有機溶剤の留去工程を必要としないが、予備混合室が高温、高粘度であるため、高圧吐出型乳化機のうちの高圧プランジャーポンプのシール材の劣化が激しく、長時間の連続運転が困難である。また、予備混合時の高温のため、上記(2)に示すように、乳化剤の種類も制限を受ける。

【0006】

【従来の技術】 そこで、上記熱劣化の弊害を解消するよ

うに工夫した無溶剤系の高圧高温乳化法の改良技術として、特開平10-226981号公報には、乳化剤水溶液と加熱溶解したロジン系化合物を高剪断型の回転式乳化機を用いて高剪断下で混合し、固形分濃度が60~90重量%、全固形分中での乳化剤固形分の含有率が0.5~20重量%である高濃度混合物を得る高濃度混合物生成工程と、当該高濃度混合物生成工程を経て得られた高濃度混合物に希釈水を混合して全固形分を60重量%未満に濃度調整した水性エマルジョンを得る水性エマルジョン生成工程とより成るロジン系化合物の水性エマルジョンの製造方法が開示されている。上記高剪断型回転式乳化機にあっては、例えば、攪拌翼(ロータ)の外周部に近接させた固定環(ステータ)の中でロータの高速回転を行ってキャビテーションや圧力波などの衝撃力を発生させ、ロータとステータの狭い間隙に供給された流体に強力な剪断力を付与するように構成される。

【0007】当該従来技術において、ロジン系化合物と乳化剤と少量の水が混合され均質化される高濃度混合物生成工程では、少なくとも安定な水中油型エマルジョンは生成されていないが、高剪断下での混合であることから均一な混合物を得るには必ずしも高温を必要としないため、熟劣化し易かったり、或は通常の水性媒体ではロジン系化合物と組み合わせ使用できない乳化剤も使用できるという利点がある。そして、水性エマルジョン生成工程において、上記高濃度混合物は希釈水と混合されて60重量%未満に希釈されることにより、初めて微細で安定な水中油型の水性エマルジョンが生成される。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来技術では、ロジン系化合物の高濃度混合物を生成する工程と、これを水で希釈して水中油型の水性エマルジョンを生成する工程の二つの工程が必要であって、処理が煩雑で生産性は必ずしも高くはない。また、ロジン系化合物の種類が様々に変化すると、実施例に見るように、その種類に合わせてロータの回転数やロータの最外リングの周速などを適正に変化させる必要があり、製造操作が容易でない。

【0009】上記従来技術は高剪断型の回転式乳化機を利用することを前提として、高速回転に基づく剪断力や遠心力によってロジン系化合物を水性エマルジョン化する点に特徴があるが、本発明は、当該回転式の乳化機とは種類、構造共に異なる別種の乳化機を利用して、迅速且つ容易にロジン系化合物の水性エマルジョンを製造することを技術的課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、先ず、上記回転式の乳化機とは異なる高圧吐出方式の乳化機を利用して、ロジン系化合物の水性エマルジョン化を図った。しかしながら、一般に、高圧ホモジナイザー(高圧吐出型乳化機)では、ホモジナイザー弁の隙間が圧力変

動に反応して変化し、キャビテーション、剪断力などの比率が常に変化しているため、さらには、その均質化プロセスが非常に短時間に終わってしまい、均質化プロセスによって新しい粒子ができるのと同じ時間で乳化剤分子が粒子の周囲を取り囲めないため、均一で微細なエマルジョンを生成させようとすると、処理液を複数回ホモジナイザーに通過させる必要があり、処理が煩雑になる。

【0011】そこで、本発明者らは、ホモジナイザー弁の通過による乳化プロセスではなく、オリフィスの出口領域での衝突とこれに続く吸収セル領域内の通過によって乳化プロセスを実施できる新方式の高圧吐出型乳化機を用いて、ロジン系化合物を水性エマルジョン化することを着想した。即ち、加熱溶解したロジン系化合物と乳化剤水溶液を予備混合することなく当該高圧吐出型乳化機の乳化セルに別々に供給し、乳化セル内のオリフィスから噴出させた乳化剤水溶液の高速流をロジン系化合物に衝突させるとともに、引き続いてその混合物を細長い空洞状の吸収セル部に導き入れると、乳化剤の選択の幅を広げながら1パスでロジン系化合物の水性エマルジョンが迅速、且つ容易に得られることを見出し、本発明を完成した。

【0012】即ち、本発明1は、乳化セル1と乳化セル1への流体供給手段17・19により高圧吐出型乳化機10を構成し、上記乳化セル1に第一供給路2、第二供給路3、オリフィス4、細長い空洞7を具備した吸収セル6を着脱可能に多段状に組み合わせた吸収セル部8及びエマルジョン排出部9を設け、第一供給路2の出口をオリフィス4に連通し、オリフィス4の出口側の高速流噴出部5を吸収セル部8の入口8aに臨ませ、第二供給路3の出口を高速流噴出部5に連通し、吸収セル部8の出口をエマルジョン排出部9に連通して、乳化剤水溶液を第一供給路2から高圧でオリフィス4に供給し、加熱溶解したロジン系化合物を第二供給路3から高速流噴出部5に供給して、オリフィス4の出口から噴出させた乳化剤水溶液の高速流をロジン系化合物に高速流噴出部5内で、ロジン系化合物の軟化点を基準として-30℃~+15℃の範囲内の混合温度で衝突させるとともに、これらの混合物を吸収セル部8内に導き入れた後にエマルジョン排出部9から排出して、乳化剤水溶液とロジン系化合物を予備混合することなく別々に乳化セル1内に供給し、高速流噴出部5内での両成分の衝突と吸収セル部8内の通過によって水性エマルジョンを生成することを特徴とするロジン系化合物の水性エマルジョンの製造方法である。

【0013】本発明2は、上記本発明1において、乳化剤水溶液を乳化セル1内に2000~4000kgf/cm²の高圧で供給することを特徴とするものである。

【0014】本発明3は、上記本発明1又は2において、加熱溶解したロジン系化合物を乳化セル1内に20

kgf/cm^2 以下の圧力で供給することを特徴とするものである。

【0015】本発明4は、上記本発明1～3のいずれかにおいて、吸収セル1の空洞7の内径を0.5～3mmに設定することを特徴とするものである。

【0016】本発明5は、上記本発明1～4のいずれかにおいて、吸収セル部8の長さを5～300mmに設定することを特徴とするものである。

【0017】本発明6は、上記本発明1～5のいずれかにおいて、水性エマルジョンの固形分濃度が60%以下であり、平均粒子径が0.6 μm 以下であることを特徴とするものである。

【0018】

【発明の実施の形態】上記ロジン系化合物は、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどのロジン類を初め、当該ロジン類を安定変性化したロジン誘導体を含む広義の概念であり、これらの化合物を単用又は併用できる。上記ロジン誘導体としては、水素化ロジン、不均化ロジン、重合ロジン、或は、グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール、ヒドロキノン、ピロガロール、ビスフェノールA等のフェノール類、エポキシ化合物などと上記ロジン類をエステル化反応させたエステル化ロジン、或は、 α 、 β -不飽和カルボン酸系化合物と上記ロジン類を反応させた不飽和カルボン酸強化ロジンなどが挙げられる。上記 α 、 β -不飽和カルボン酸系化合物は α 、 β -不飽和カルボン酸又はその酸無水物などであり、具体的には、フマル酸、(無水)マレイン酸、イタコン酸、(無水)シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸(以下、アクリル酸とメタクリル酸を含めて(メタ)アクリル酸と表示する。)などが挙げられる。

【0019】上記乳化剤は、アニオン系、カチオン系、ノニオン系又は両性界面活性剤などを初め、上記ロジン系化合物を乳化分散する作用を具備するものであれば任意のものを単用又は併用できる。上記界面活性剤としては高分子系のものが好ましく、具体的には、スチレンと(メタ)アクリル酸系化合物との共重合体を部分ケン化又は完全ケン化したアニオン系乳化剤、或は、アニオン性或はカチオン性単量体と(メタ)アクリル酸系化合物との共重合体及びアクリルアミド系共重合体などが挙げられる。

【0020】図2に示すように、上記高圧吐出型乳化機10は、オリフィス4の出口と吸収セル部8の入口を高速流噴出部5を介して臨ませた乳化セル1と、高圧ポンプ17や計量ポンプ19などの流体供給手段とを備えたものをいう。上記オリフィス4に流体を強制的に通過させると、キャビテーションによる力と剪断力が負荷されるとともに、オリフィス4を出た一方の処理液(即ち、乳化剤水溶液)の高速流は別ラインから供給された他方の処理液(即ち、溶融状のロジン系化合物)と互いに衝突して、さらに剪断力と衝撃力が加わりながら、上記高速

流の運動エネルギーを吸収する吸収セル部8に導かれる。

【0021】上記乳化剤水溶液は、図2に示すように、高圧ポンプ17などにより第一供給路2から高圧で乳化セル1のオリフィス4に供給される。本発明2に示すように、乳化剤水溶液の供給圧力は2000～4000 kgf/cm^2 であり、好ましくは2500～3500 kgf/cm^2 である。2000 kgf/cm^2 より低いとロジン系化合物の乳化が困難になり、一方、高圧ポンプ17の能力やエネルギーの省力化の見地から4000 kgf/cm^2 を越えるのは実用的でない。上記高圧ポンプとしては、3連式高圧プランジャーポンプ、増圧インテンシファイヤーポンプなどが挙げられる。

【0022】図2に示すように、加熱溶融した上記ロジン系化合物は計量ポンプ19などにより第二供給路3から乳化セル1の高速流噴出部5に供給される。本発明3に示すように、ロジン系化合物の供給圧力は20 kgf/cm^2 以下であり、好ましくは1～10 kgf/cm^2 である。但し、乳化剤水溶液の高速流により高速流噴出部5が減圧されるため、ロジン系化合物の粘度が低い場合には、大気圧(0 kgf/cm^2)以下の圧力で供給することも可能である。従って、逆に、20 kgf/cm^2 を越えて供給するのは、エネルギーの省力化の見地から実用的ではない。上記計量ポンプとしては、ギヤポンプ、ダイヤフラムポンプ、ペーンポンプ、蠕動ポンプなどが挙げられる。

【0023】図3～図5に示すように、上記吸収セル部8は、細長い空洞7を具備した吸収セル6を着脱可能に多段状に組み合わせて構成される。当該空洞7は底のない貫通状の細孔、或は有底の空洞などを包含する概念であり、吸収セル部8は前者の細孔状の吸収セル6を単数又は複数個組み合わせ場合には筒状(図3及び図5参照)、また、前者の細孔状の吸収セル6を単数又は複数個組み合わせると、その末端部分に有底の吸収セル6を組み合わせた吸収セル部8はコップ状(図6参照)を呈する。筒状の吸収セル部8にあつては、図3に示すように、吸収セル部8の出口がエマルジョン排出部9になり、乳化セル1のオリフィス4から噴出した乳化剤水溶液の高速流はロジン系化合物と高速流噴出部5で衝突してから吸収セル部8に案内され、吸収セル部8の出口から乳化セル1外に排出される。一方、コップ状の吸収セル部8にあつては、図6に示すように、衝突した乳化剤水溶液とロジン系化合物の両流体は一旦吸収セル部8に案内され、コップの底部を反射面37として反転し、コップの開口部8aを経てエマルジョン排出部9に至るのである。当該エマルジョン排出部9に至る経路38は乳化セル1内に吸収セル部8とは別の通路として形成される。

【0024】本発明4に示すように、上記吸収セル6の空洞7の内径は0.5～3mmであり、好ましくは1～

7

2mmである。内径が細過ぎると、吸収セル6の内圧が高まってロジン系化合物と乳化剤水溶液の混合物の供給圧力が過剰に増すので好ましくない。逆に内径が太くなり過ぎると、吸収セル内でのロジン系化合物と乳化剤水溶液の混合物が受ける剪断力が小さくなって、円滑に微粒化できなくなるという弊害がある。また、本発明5に示すように、上記吸収セル6を多段状に組み合わせた吸収セル部8の全体の長さは5~300mmであり、好ましくは50~200mmである。吸収セル6の組み合わせ個数で可変調整できる吸収セル部8の長さは乳化剤の吸着速度にも関係し、短過ぎると乳化が不十分となり、逆に、長過ぎても乳化性に悪影響はないが、生産空間の有効利用の見地から実用性が低い。この吸収セル部8の形態を具体的に示すと、例えば、図5に示すように、上記乳化セル1を構成するカップリングの一つに設けた挿通口に複数個の吸収セル6を多段状に嵌挿可能に構成すると、吸収セル6を嵌挿したカップリングの組み合わせ個数の増減によって吸収セル部8の長さは可変調整可能になる。また、外径が一定であり、内径だけが異なる複数種類の吸収セル6を用意すると、カップリングに嵌挿すべき吸収セル6の種類を変えるだけで、吸収セル部8の空洞7の内径を可変調整できる。

【0025】本発明1に示すように、乳化セル1のオリフィス4を出た後の乳化剤水溶液の高速流とロジン系化合物の衝突は、ロジン系化合物の軟化点を基準として、30℃~+15℃の範囲内の混合温度で行われる。この衝突温度条件は、例えば、軟化点が100℃のロジン系化合物を水性エマルジョン化する場合には、70℃~115℃の混合温度範囲内でロジン系化合物と乳化剤水溶液を衝突させることを意味する。当該混合温度は水性エマルジョンを円滑に生成させる点できわめて重要な要素であり、ロジン系化合物の軟化点を基準として-30℃より低い温度条件で衝突させると乳化性に悪影響があり、逆に、+15℃を越えて衝突させるとロジン系化合物や乳化剤の熱劣化を招く恐れがある。尚、複数種類のロジン系化合物を混合して使用する場合には、混合したロジン系化合物そのものの軟化点を基準とするのが良い。生成するロジン系化合物の水性エマルジョンの性状としては、本発明6に示すように、固形分濃度が60%以下、平均粒子径が0.6μm以下であるものが好ましい。但し、エマルジョンの安定性には平均粒子径と粒子径分布の二つの要素が大きく寄与し、固形分濃度の寄与は小さい。

【0026】また、本発明のロジン系化合物の水性エマルジョンは、水性エマルジョンタイプのサイズ剤、同タイプのタッキファイヤー(粘着付与剤樹脂)、並びに当該タッキファイヤーを含有する粘・接着剤、又は、塗料、インキ或はトナー用の改質剤などを初め、様々な用途に使用できる。

【0027】

【作用】本発明の乳化プロセスは、前述したように、ホモジナイザー弁の通過によるものではなく、オリフィス4の出口領域での衝突とこれに続く吸収セル6の領域内の通過によって達成される。図4の原理図に示すように、まず、乳化剤水溶液はオリフィス4に流入すると、その入口部での流速の急激な加速、オリフィス4内でのオリフィス壁面とオリフィス中心部との速度差、或はオリフィス4の出口部での極度の乱流などにより剪断力が発生するとともに、微細な気泡の発生と破裂によってキャビテーションが発生する。このため、乳化剤水溶液はオリフィス4から出たあと高速流(ジェット流)となって別ラインから供給された加熱溶融状のロジン系化合物と衝突し、ジェット流の運動エネルギーを吸収する吸収セル部8へと引き続いて案内されながら、二つの流体は剪断力、キャビテーションによる衝撃力などを受けて、油相と乳化剤は極めて微細な、そして非常に狭い分布をもつ粒子に効率良く分散されていき、エマルジョン排出部9を経て安定な水性乳化物が得られる。

【0028】

【発明の効果】(1)本発明の製造方法では、後述の実施例1~5と比較例1の試験結果に見るように、乳化セルの高速流噴出部内における乳化剤水溶液と溶融状のロジン系化合物との両成分の衝突と、これに続く吸収セル部内の通過により、溶剤系高圧乳化法と同等か、或はそれ以上の乳化性を達成でき、水性エマルジョンの微細化及び均一化を円滑に図れる。また、後述の試験例に示すように、吸収セルの嵌挿個数の増減により吸収セル部の長さを可変調整でき、乳化剤の吸着速度に合わせて処理時間を変えることができるため、1パスでエマルジョンを微細化及び均一化でき、乳化剤の選択の幅を広げながら安定な水性エマルジョンを迅速且つ容易に得ることができる(後述の実施例1、3、4の試験結果を参照)。とりわけ、本発明では、後述の実施例1~5の試験結果に示すように、ロジン系化合物の軟化点を基準にした適正な混合温度範囲内で、乳化剤水溶液とロジン系化合物を衝突させるため、優れた乳化性を達成することができる。そして、乳化性に対するこの混合温度条件の重要性は、当該温度範囲から低温側、或は高温側に外れた比較例4~5の試験結果との対比から充分に明らかである。

【0029】(2)後述の実施例1~5と比較例2の試験結果の対比に見るように、本発明の高圧吐出型乳化機のうち、高圧ポンプには低温、低粘度の乳化剤水溶液のみを供給し、加熱溶融した高温、高粘度のロジン系化合物は別ラインからギヤポンプ等の定量ポンプで乳化セルの高速流噴出部に供給するため、高圧プランジャーポンプなどの高圧ポンプのシール部が劣化する弊害はなく、機械安定性に優れる。

【0030】

【実施例】以下、ロジン系化合物の水性エマルジョンの製造装置を図面に基づいて説明するとともに、当該製造

装置を用いたロジン系化合物の水性エマルジョンの製造実施例、並びに当該水性エマルジョンの試験例を順次述べる。図2はロジン系化合物の水性エマルジョンの製造装置の概略系統図、図3は乳化セルの縦断面図、図4は乳化セルの高速流噴出部周辺の概略拡大断面図による乳化プロセスの原理図、図5は乳化セルのうちの吸収セル部の概略分解斜視図である。尚、本発明は下記の実施例並びに試験例に拘束されるものではなく、本発明の技術的思想の範囲内で任意の変形をなし得ることは勿論である。

【0031】上記ロジン系化合物の水性エマルジョンの製造装置は、図2に示すように、乳化剤水溶液の供給路2と加熱溶解したロジン系化合物の供給路3と高圧吐出型乳化機10とエマルジョン回収路11から構成される。乳化剤供給タンク12と水供給タンク13は合流して乳化剤水溶液の供給タンク14に連通され、乳化剤水溶液供給タンク14は開閉弁15を介して高圧吐出型乳化機10の高圧プランジャーポンプ17に乳化剤水溶液の供給路2により連通される。一方、ロジン系化合物の供給タンク18は開閉弁21を介して高圧吐出型乳化機10のギヤポンプ19にロジン系化合物の供給路3により連通される。図2～図3に示すように、上記高圧吐出型乳化機10はオリフィス4とこれに続く高速流噴出部5と吸収セル部8とを具備した乳化セル1、前記高圧プランジャーポンプ17、及び前記ギヤポンプ19から構成され、高圧プランジャーポンプ17の吐出路22は熱交換式の加熱器16を介して乳化セル1のオリフィス4に連通され、ギヤポンプ19の吐出路23は同じく熱交換式の加熱器20を介して乳化セル1の高速流噴出部5に連通される。また、乳化機10の吸収セル部8の流通下手側にはエマルジョン排出部9が開口し、当該エマルジョン排出部9は熱交換型の冷却器29、背圧調整弁28を介して前記エマルジョン回収路11によりロジン系化合物の水性エマルジョン回収タンク30に連通される。尚、高圧プランジャーポンプ17の吐出路22には圧力計31と温度計32が臨み、圧力計31は当該プランジャーポンプ17に、温度計32は前記加熱器16に各々フィードバック制御可能に連動される。また、ギヤポンプ19の吐出路23には温度計34と圧力計35が臨み、温度計34は前記加熱器20にフィードバック制御可能に連動される。

【0032】図3に示すように、上記高圧吐出型乳化機10はオリフィス4に至る流体通路を開口したカップリング24と、高速流噴出部5を組み込んだカップリング25と、吸収セル部8が臨むカップリング26と、エマルジョン排出部9を設けたカップリング27を着脱自在に螺合して構成される。図4の原理図に示すように、上記オリフィス4と吸収セル部8の入口8aは高速流噴出部5を介して臨み、図5の分解斜視図に示すように、吸収セル部8はカップリング26の嵌挿口26aに円筒状

の吸収セル6の複数個をパッキン33を介して多段状に着脱可能に嵌挿して構成される。図3～図5に示すように、上記吸収セル6には細長い空洞7(細孔)が貫通し、吸収セル6を複数個組み合わせることで、各種乳化剤の吸着速度に合わせてこの細孔の長さを可変調整できる。従って、図3に示すように、吸収セル6を多く装填したい場合には、高速流噴出部5を設けたカップリング25に加えてカップリング26にも吸収セル6を装填すると良く、また、上記カップリング26を乳化セル1から取り外し、前記カップリング25に装填した吸収セル6だけで吸収セル部8を構成すると、吸収セル6の装填数を減らすことができる。

【0033】上記ロジン系化合物の水性エマルジョンの製造装置にあつては、乳化剤水溶液とロジン系化合物は予備混合されることなく別々に乳化機10の乳化セル1内に供給されるのであり、具体的には、乳化剤水溶液はその供給路2から高圧プランジャーポンプ17の高圧で乳化セル1のオリフィス4に供給され、また、加熱器20で加熱溶解されたロジン系化合物はその供給路3から乳化セル1の高速流噴出部5に供給される。上記オリフィス4の出口から噴出した乳化剤水溶液の高速流はロジン系化合物に高速流噴出部5内で衝突するとともに、これらの混合物は吸収セル6内に導き入れられた後にエマルジョン排出部9から排出され、エマルジョン回収路11を経てロジン系化合物の水性エマルジョンは回収タンク30に回収される。即ち、乳化剤水溶液とロジン系化合物の両成分は高速流噴出部5内での衝突と、吸収セル部8内の通過によって効率良く乳化されるのであるが、上記衝突に際しては、ロジン系化合物の軟化点を基準にして $-30^{\circ}\text{C}\sim+15^{\circ}\text{C}$ の混合温度範囲内で処理することが必要である。乳化剤水溶液の圧送温度や供給量、或はロジン系化合物の送給温度や供給量などを適正に調整してこの混合温度範囲を実現することは、前述したように、良好な乳化性を確保し、且つ、ロジン系化合物や乳化剤の劣化を防止するために重要な条件となっている。

【0034】一方、図6は水性エマルジョンの製造装置の他の実施例を示す。図2～図5に示す前記実施例では、上記製造装置の吸収セル部8は円筒状の吸収セル6を組み合わせ、乳化剤水溶液とロジン系化合物の両流体を貫通状に通液させるものであるが、本実施例では、吸収セル部8の奥端に嵌挿した吸収セル6を有底のコップ状に形成し、吸収セル部8の入口から流入した上記両流体が一旦吸収セル6の空洞7内を奥端側に向かって流れ、コップ状の吸収セル6の底を形成する反射面37で反転して、吸収セル6の空洞7の内壁側を伝って円筒状の流れを形成しながら再び入口8aに達し、吸収セル部8の外周側に空けた通液路38を経由して乳化セル1のエマルジョン排出部9より排出される。本実施例では、吸収セル部8内の奥端に向かう中心部の流れと入口8aに向かう空洞7の内壁に沿う円筒状の反転流とがいわば

向流式で擦れ合うため、剪断力などが有効に作用して乳化促進が効率良く図られるものと考えられる。

【0035】そこで、各種のロジン系化合物並びに乳化剤の製造例を述べるとともに、図2～図4に示す上記製造装置に基づいて上記ロジン系化合物と乳化剤を用いた水性エマルジョンの製造実施例を、冒述の溶剤系高圧乳化法や無溶剤系高温高圧乳化法などとの比較において順次説明する。尚、以下の製造例並びに実施例の「部」、「%」は全て重量換算である。

【0036】《各種ロジン系化合物の製造例》

(1) フマル酸強化ロジンの製造例 1

160℃で熔融状態にあるトール油ロジン874.4部にパラトルエンスルホン酸0.6部、パラホルムアルデヒド20部を加え、160℃で2時間攪拌したのち、フマル酸105部を加え、200℃に昇温して同温度で1.5時間攪拌した。そして、酸価226、軟化点116℃であり、フマル酸が10.5%付加されたフマル酸強化ロジンを得た。

【0037】(2) ロジンの多価アルコールエステル製造例 2

上記(1)の製造例に準拠して、ガムロジン936.4部とグリセリン63.6部を仕込んで5時間かけて270℃まで昇温し、同温度で5時間エステル化反応を行って、酸価56、軟化点90℃のロジンのグリセリンエステルを得た。

【0038】(3) 無水マレイン酸強化ロジンの製造例 3
上記(1)の製造例に準拠して、165℃で熔融状態にあるガムロジン840部に無水マレイン酸160部を仕込み、200℃に昇温して同温度で1.5時間攪拌した。そして、ケン化価315、軟化点105℃であり、マレイン酸が16%付加された無水マレイン酸強化ロジンを得た。

【0039】《乳化剤の製造例》

(1) スチレン-メタクリル酸系アニオン性高分子乳化剤の製造例 4

メタクリル酸78.8部、スチレン37.7部、 α -メチルスチレン25.0部、メタクリル酸メチル5.3部、過硫酸アンモニウム3部、n-ドデシルメルカプタン6部、水547部を攪拌混合し、95℃で4時間加熱した。次いで、75℃まで冷却し、48%水酸化ナトリウム68.8部を滴下し、30分間攪拌したあと室温まで冷却して、固形分19%のスチレン-メタクリル酸系アニオン性高分子乳化剤を得た。

【0040】(2) スチレン-メタクリル酸系アニオン性高分子乳化剤の製造例 5

メタクリル酸79.2部、スチレン21.7部、 α -メチルスチレン14.3部、n-ブチルメタクリレート17.2部、スチレンスルホン酸ナトリウム14.3部、過硫酸アンモニウム3部、n-ドデシルメルカプタン6部、水547部を攪拌混合し、95℃で4時間加熱した。次

いで、75℃まで冷却し、48%水酸化ナトリウム68.8部を滴下し、30分間攪拌したあと室温まで冷却して、固形分19%のスチレン-メタクリル酸系アニオン性高分子乳化剤を得た。

【0041】《ロジン系化合物の水性エマルジョンの製造実施例》

(1) 実施例 1

図2～図4に示す上記水性エマルジョンの製造装置を用いるとともに、乳化セル1のオリフィス径を0.1mmに設定し、空洞7の内径が1.5mm、長さが10mmである吸収セル6を8個直列に嵌挿して吸収セル部8を形成した。次いで、上記製造例4のスチレン-メタクリル酸系アニオン性高分子乳化剤34.4部と水65.8部を攪拌混合し、これを80℃に加熱して、高圧吐出型乳化機10の高圧プランジャーポンプ17により2500kgf/cm²の高圧で乳化剤水溶液供給路2から乳化セル1に圧送した。また、上記製造例1のフマル酸強化ロジンを185℃に加熱溶解し、ギャポンプ19により上記供給路2とは異なる別ラインであるロジン系化合物の供給路3から乳化セル1の高速流噴出部5に供給した。得られた水性エマルジョンは冷却器30で室温まで冷却した。当該フマル酸強化ロジンと乳化剤水溶液の混合温度は115℃であった。

【0042】(2) 実施例 2

上記実施例1に準拠しながら、乳化剤水溶液の温度のみを50℃に設定して乳化処理を行った。フマル酸強化ロジンと乳化剤水溶液の混合温度は100℃であった。

【0043】(3) 実施例 3

上記実施例1に準拠しながら、吸収セル部8を構成する吸収セル6の個数を8個から13個に増やして乳化処理を行った。フマル酸強化ロジンと乳化剤水溶液の混合温度は115℃であった。

【0044】(4) 実施例 4

上記実施例1に準拠しながら、吸収セル部8を構成する吸収セル6の個数を8個から3個に減らして乳化処理を行った。フマル酸強化ロジンと乳化剤水溶液の混合温度は115℃であった。

【0045】(5) 実施例 5

ロジン系化合物の種類を上記実施例1～4のフマル酸強化ロジンから、前記製造例2のロジンエステルと製造例3の無水マレイン酸強化ロジンとガムロジンの混合物に替えるとともに、ロジン系化合物の種類が変わったことに伴い、乳化剤の種類も製造例4の乳化剤から製造例5のスチレン-メタクリル酸系アニオン性高分子乳化剤に切り替えた。即ち、上記ロジンエステル40部と無水マレイン酸強化ロジン40部とガムロジン20部の混合物を160℃で加熱溶解して高速流噴出部5に供給するとともに、上記製造例5の乳化剤26.7部と水73.3部を攪拌混合して80℃でオリフィス4に圧送した。他の条件は上記実施例1に準拠した。尚、ロジン系化合物の

混合物と乳化剤水溶液の混合温度は110℃であった。

【0046】(6)比較例1(溶剤系高圧乳化法)

製造例1のフマル酸強化ロジン100部をトルエン186部に溶解し、このトルエン溶液に製造例4のスチレン-メタクリル酸系アニオン性高分子乳化剤7部と水104部を予備混合した。得られた予備混合物をゴーリンホモジナイザーに吐出圧270kgf/cm²で2回通して乳化したのち、減圧蒸留によりトルエンを留去した。

【0047】(7)比較例2(無溶剤系高温高圧乳化法)

製造例1のフマル酸強化ロジン100部と、製造例4の10
スチレン-メタクリル酸系アニオン性高分子乳化剤36.8部と、水73.2部とをインラインミキサーにより150℃で予備混合し、得られた予備混合物をゴーリンホモジナイザーに2回通して乳化した。乳化圧力は300kgf/cm²、乳化温度は180℃であった。

【0048】(8)比較例3

乳化剤水溶液の供給圧力のみ1000kgf/cm²に20
設定し、他の条件は実施例1に準拠して設定し、乳化処理した。その結果、フマル酸強化ロジンを乳化することができず、乳化セルより排出された処理液を冷却すると固化してしまった。

【0049】(9)比較例4

乳化剤水溶液の供給温度のみ20℃に設定し、他の条件は実施例1に準拠して設定し、乳化処理した。この場合、フマル酸強化ロジンと乳化剤水溶液の混合温度は80℃であった。

【0050】(10)比較例5

フマル酸強化ロジンの溶解温度のみ220℃に設定して、他の条件は実施例1に準拠して設定し、乳化処理した。フマル酸強化ロジンと乳化剤水溶液の混合温度は135℃であった。その結果、上記比較例3と同様に、フマル酸強化ロジンを乳化することができず、乳化セルより排出された処理液を冷却すると固化してしまった。

【0051】《ロジン系化合物の水性エマルジョンの性状試験例》そこで、上記実施例1～5及び比較例1、2、4で得られた各ロジン系化合物の水性エマルジョンに関して、乳化処理当初の固形分含有率、乳化剤使用量、平均粒子径、粘度、遠心沈降析出樹脂の含有率の夫々を測定した。但し、遠心沈降析出樹脂の含有率は、各水性エマルジョンの試料44gを遠心分離器(H-103N2; 国産遠心器社製)を用いて、4000rpm、30分間の条件で遠心分離し、沈降部の重量を測定して固形分に対する重量%で表した。また、上記比較例3と5は乳化不能につき、当該試験は行わなかった。

【0052】図1はその試験結果を示す。実施例1～5の水性エマルジョンでは、固形分濃度は約50重量%以下であり、平均粒子径は0.27～0.33μm、遠心沈降析出樹脂の含有率も0.8～2.8重量%であり、微細で均一なエマルジョンの生成が認められた。また、粘度も低く、乳化剤の使用量も低い水準であった。即ち、ロ

ジン系化合物を複数種に変化させても、実施例1～5にあっては、比較例1(溶剤系高圧乳化法)と同等か、それ以上の乳化性を示すことが判った。しかも、比較例1では2パスの乳化処理を要したが、実施例1～5では1パスで微細、且つ安定な水性エマルジョンが得られた。また、平均粒子径や遠心沈降析出樹脂の含有率に示すように、実施例1～5の水性エマルジョンは比較例2(無溶剤系高温高圧乳化法)に比べても微細であり、粘度も低かった。しかも、図1の測定数値は乳化処理当初のものであり、比較例2においては、乳化温度が180℃の高温であるため、24時間を越えるとホモジナイザーのパッキンの劣化を招き、処理液の供給に支障を来して乳化不能になった。

【0053】製造例1に見るように、フマル酸強化ロジンの軟化点は116℃であり、実施例1～4では、乳化セル内の乳化剤水溶液とロジン系化合物との衝突時の混合温度は100～115℃であり、当該軟化点を基準として-30℃～+15℃の温度範囲内に設定した。特に、実施例2の混合温度は100℃であってフマル酸強化ロジンの軟化点より低い。均一で微細な水性エマルジョンが得られたことに注目すべきである。また、実施例1と3と4では、吸収セルの嵌挿個数を増減させて、吸収セル部の長さを変化させたが、水性エマルジョンの乳化性は同じような水準を示したことから、吸収セル部はあまり長くする必要はないことが認められた。もっとも、製造例4の乳化剤は吸着速度が速く、このために吸収セル部の長さへの影響が明確にならなかったことも考えられるので、この点も勘案すべきではある。

【0054】一方、比較例4ではフマル酸強化ロジンの軟化点を基準にした適正な混合温度範囲から低温側に外れた80℃で衝突させたため、フマル酸強化ロジンが固化し、図1の平均粒子径や遠心沈降析出樹脂の含有率からも判るように、乳化性が悪くなった。逆に、比較例5ではこの適正な混合温度範囲から高温側に外れた135℃で衝突させたため、フマル酸強化ロジンと乳化剤の熱劣化を招き、乳化性が悪くなった。比較例3では、前述したように、乳化剤水溶液を1000kgf/cm²の低圧で供給したため、乳化不能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～5並びに比較例1、2、4の各ロジン系化合物の水性エマルジョンの固形分、平均粒子径、粘度、遠心沈降析出樹脂の含有率などの試験結果を示す図表である。

【図2】ロジン系化合物の水性エマルジョンの製造装置の概略系統図である。

【図3】乳化セルの縦断面図である。

【図4】乳化セルの高速流噴出部周辺の概略拡大断面視による乳化プロセスの原理図である。

【図5】乳化セルのうちの吸収セル部の概略分解斜視図である。

【図6】同吸収セル部の他の実施例を示す要部縦断面図である。

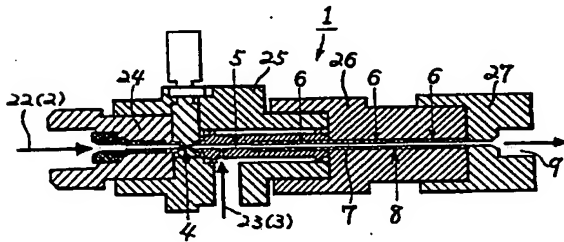
【符号の説明】

1…乳化セル、2…乳化剤水溶液の供給路、3…ロジン系化合物の供給路、4…オリフィス、5…高速流噴出

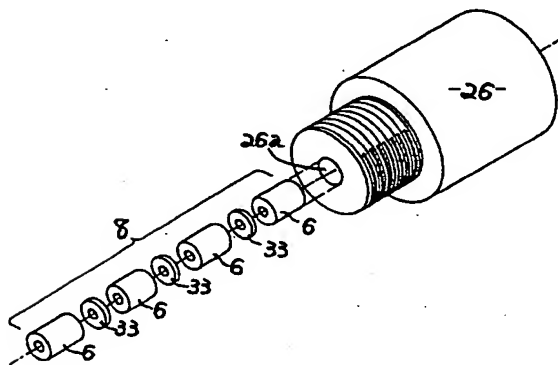
【図1】

	固形分 (%)	乳化剤量 (%)	粒径 (μm)	粘度 (cps)	抽出率 (%)
実施例1	48.2	8.1	0.27	25	0.8
実施例2	50.3	7.4	0.83	27	2.3
実施例3	48.5	7.9	0.27	26	0.7
実施例4	48.1	8.1	0.27	25	1.0
実施例5	43.7	7.4	0.33	27	2.8
比較例1	50.7	7.0	0.24	45	1.3
比較例2	51.0	7.0	0.44	30	4.2
比較例4	48.4	7.0	0.63	26	9.2

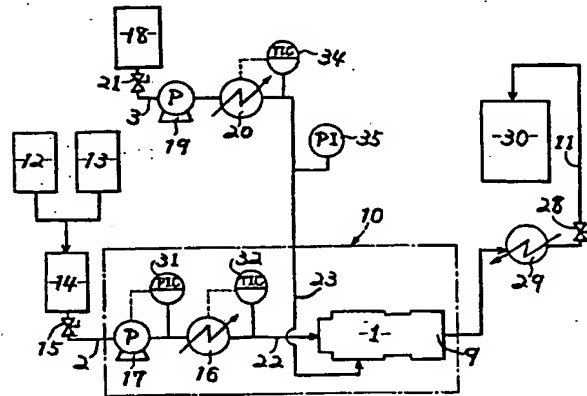
【図3】



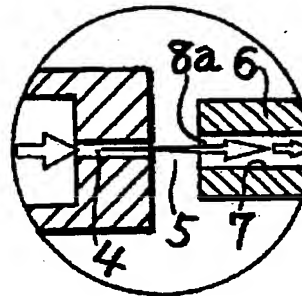
【図5】



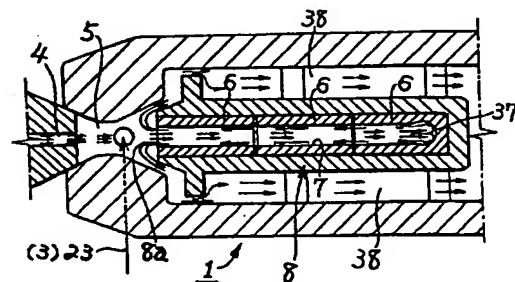
【図2】



【図4】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 橋口 芳春
兵庫県加古川市野口町水足671番地の4
ハリマ化成株式会社内

(72)発明者 小川 啓一
兵庫県加古川市野口町水足671番地の4
ハリマ化成株式会社内

Fターム(参考) 4G035 AB40 AC26 AC37 AC55 AE13
4G065 AA01 AA06 AB01X AB01Y
AB02X AB05X AB05Y AB13X
AB13Y AB14X AB14Y AB17Y
AB22Y AB35X AB35Y BA03
BA07 BB01 BB06 CA02 DA06
DA07 EA01 EA03 EA05 FA01
FA02 GA01
4J038 BA231 MA08 MA10 MA14
4L033 AC15 CA01 CA18